



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09255334 A**(43) Date of publication of application: **30.09.97**

(51) Int. Cl. **C01G 3/00**
C01G 1/00
C30B 29/22
H01B 12/00
H01B 13/00

(21) Application number: **08065900**(22) Date of filing: **22.03.96**

(71) Applicant: **INTERNATIONAL
 SUPERCONDUCTIVITY
 TECHNOLOGY CENTER E I DU
 PONT DE NEMOURS & CO**

(72) Inventor: **KOSHIRO HIROKI
 SAKAI NAOMICHI
 MURAKAMI MASAHIRO**

(54) **PRODUCTION OF BULK-OXIDE
 SUPERCONDUCTOR**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve superconducting characteristics by finely dividing a 2nd phase (ordinary conductor) dispersed in a superconductor.

SOLUTION: When a bulky $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [RE is a rare earth element and (x) is deficiency] superconductor is

produced by a half melting method (melt processing method), powder of a previously crystallized $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor and powder obtd. by making the particle diameter of a 2nd phase ordinary conductor as small as possible are used as starting materials. The conductor is an $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ or $\text{RE}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ conductor.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

特開平9-255334

(43)公開日 平成9年(1997)9月30日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 3/00	Z A A		C 0 1 G 3/00	Z A A
1/00			1/00	S
C 3 0 B 29/22	5 0 1		C 3 0 B 29/22	5 0 1 B
H 0 1 B 12/00	Z A A		H 0 1 B 12/00	Z A A
13/00	5 6 5		13/00	5 6 5 D
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)				

(21)出願番号 特願平8-65900

(22)出願日 平成8年(1996)3月22日

(71)出願人 391004481

財団法人国際超電導産業技術研究センター
東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開発
ビル6階

(71)出願人 390023674

イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ
ントン、マーケット・ストリート 1007

(74)代理人 弁理士 秋田 収喜

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 バルク酸化物超電導体の作製方法

(57)【要約】

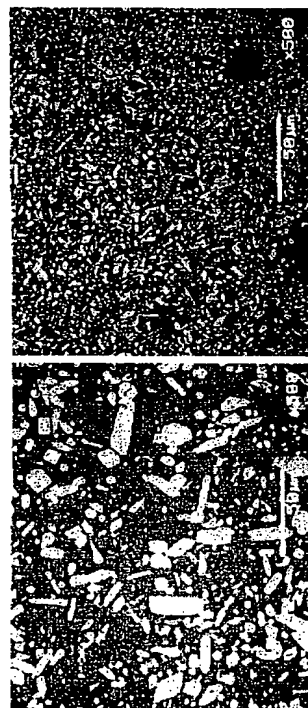
【課題】 超電導体中に分散した第2相(常電導体)を微細化して、超電導特性を改良する。

【解決手段】 半熔融法(メルトプロセス法)で $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ (x は欠損量、REは希土類元素)系の超電導体を作製する酸化物超電導体はバルクの作製方法であって、前記予め結晶化した $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 系の超電導体の粉末と、 RE_2BaCuO_5 もしくは $RE_4Ba_2Cu_2O_5$ 系の第2相常電導体の粒径を可能な限り小さい径にした粉末を出発原料として用いたものである。

図1

(b)

(a)



微細なNd422原料粉を用いた場合

メルトプロセス法を用いた場合

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半熔融法（メルトプロセス法：Melt process法）で $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ （ x は欠損量、 RE は希土類元素）系のバルク超電導体を作製するバルク酸化物超電導体の作製方法であって、前記予め結晶化した $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 系の超電導体の粉末と、 RE_2BaCuO_5 もしくは $RE_4Ba_2Cu_2O_5$ 系の第2相常電導体の粒径を可能な限り小さい径にした粉末を出発原料として用いたことを特徴とするバルク酸化物超電導体の作製方法。

【請求項2】 請求項1に記載されるバルク酸化物超電導体の作製方法において、 RE_2BaCuO_5 もしくは $RE_4Ba_2Cu_2O_5$ 系の第2相常電導体の粉末として、 RE_2BaCuO_5 もしくは $RE_4Ba_2Cu_2O_5$ 系の第2相常電導体の結晶を粉砕した後分級したもの、あるいはスプレードライ法、共沈法、金属アルコキシド等から得られる粒径 $3\mu m$ 以下の微細な粉末を用いたことを特徴とするバルク酸化物超電導体の作製方法。

【請求項3】 請求項1に記載されるバルク酸化物超電導体の作製方法において、予め結晶化した $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 系の超電導体の粉末と、 RE_2BaCuO_5 もしくは $RE_4Ba_2Cu_2O_5$ 系の第2相常電導体の粒径を可能な限り小さい径にした粉末の代りに、予め結晶化した $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 系の超電導体の粉末を厚さ $3\mu m$ 以下の RE_2BaCuO_5 もしくは $RE_4Ba_2Cu_2O_5$ 系の第2相常電導体でコーティングしたものを用いたことを特徴とするバルク酸化物超電導体の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半熔融法（メルトプロセス法）で $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ （ x は欠損量、 RE は希土類元素）系のバルク酸化物超電導体を作製する作製方法に関し、特に、バルク酸化物超電導体を用いた磁気浮上装置、磁気シールド、超電導バルクマグネットの作製技術に適用して有効な技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】特開平7-111213号公報に記載されるように、熔融法で $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ （ x は欠損量）（以下、 $RE123$ と称する）系の超電導バルク体内のピンニングセンタに磁場を捕捉するバルク酸化物超電導体を用いた超電導磁石が開示されている。

【0003】一般に行われている熔融法で、これら超電導体を作製すると、希土類元素のイオン半径が大きいため、 Ba サイトと容易に置換し、臨界温度が大きく低下してしまうという問題があった。例えば、H.Uwe et al. : Physica C vol.153-155(1988)P.930-931にその関連技術が開示されている。

【0004】また、 $RE123$ は、材料の μm オーダの構造から、主に（a）多結晶、（b）単結晶、（c）バ

ルク（超電導相中にピン止め点を有し、すぐれた超電導特性を示す）の3つの範疇に分類される。

【0005】 $RE123$ バルク超電導体は、半熔融法（メルトプロセス法）により作製される。この半熔融法には、MTG (Melt-Txture-Growth process) 法、MPMG (Melt-Powder-Txture-Growth process) 法（“Melt processed high-temperature superconductor” World Scientific, Editor. Masato Murakami 参照）、QMG (Quench and Melt Growth process) 法、PDMG 法 (Platinum Doped Melt Growth process : 白金添加熔融法、固体物理 Vol.26 No12 1991 p11~17 参照) などが知られている。

【0006】特に、前記QMG法、MPMG法は、図2に示すように、①原料を $1400^\circ C$ で熔融後急冷して中間体を作製する熔融急冷過程と②熔融成長過程の2段階の熱処理過程から成っている。この方法によると、試料は通常の熔融法よりも 211 相が微細に分散した組織が得られ、さらにクラックが減少し、強いピンニング力が得られることが知られている。

【0007】また、前記PDMG法（白金添加熔融法）は、 $Y123$ 系の超電導体の仮焼粉末と白金粉末（0.5重量%）を混合した後、ペレット状に成形する。この成形体を $1100^\circ C$ で1時間、半熔融状態とした後、 $1000^\circ C$ から $940^\circ C$ まで $1^\circ C/時$ （h）でゆっくり降温し結晶成長させる。その後アニールする。このように、白金を添加した熔融法で $Y123$ 系の超電導体を作製すると、 $Y211$ 相が微細分散した組織となり高い臨界電流密度 J_c の超電導バルク体を得ることができる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、前記従来の技術を検討した結果、以下の問題点を見いだした。

【0009】低い磁場での臨界電流密度を向上するには、超電導体中に分散した第2相（常電導体）を微細化することが不可欠である。しかし、 $RE123$ 系超電導体に対して従来の方法をそのまま用いると $RE211$ 相や $RE411$ の第2相が粗大化してしまうという問題があった。以下にその理由について検討して見る。

【0010】前記従来のMPMG法を $YBCO$ 系に対して用いた場合、熔融急冷後に得られる組織は、 $YBCO$ 系の場合、 Y_2O_3 とアモルファス相（ $BaCu_2O_2$ 相を含む）のみで $Y123$ や $Y211$ 等の相を含まない。

【0011】一方、希土類系超電導体の場合には熔融急冷後に得られる相が、 Y 系と異なり $RE123$ や $RE211$ （あるいは $RE422$ ）という相が RE_2O_3 とアモルファス相と一緒にできる。この $RE211$ （あるいは $RE422$ ）は数 $10\mu m$ に成長しているため、その後に粉砕混合しても、粗大な $RE211$ （あるいは $RE422$ ）がそのまま残ってしまう。

【0012】希土類系超電導体で熔融急冷後に 123 相や 211 相あるいは 422 相の第2相ができてしまう理

由は、図3 (RE123系の擬2元系相図) に示すように、希土類系超電導体の状態図では太線で示す液相線の傾きが、Y系に比べて急になっているためである。これは液相中への希土類元素の溶解度の温度変化がY系に比べて大きいことを示している。Y系の場合、溶解度の温度変化が小さいために、温度変化による相の成長速度が小さく、 Y_2O_3 +液相は急冷後にもそのまま Y_2O_3 +アモルファスとして残る。

【0013】一方、希土類元素、例えば、Ndの場合であれば、急冷中に溶解度の急激な変化が起るため、液相から大量のNdが供給され、 Nd_2O_3 がNd123やNd422も急激に成長してしまうため、溶融急冷後に Nd_2O_3 やアモルファス相の他に123相や第2相が残ってしまう結果となる。

【0014】本発明の目的は、超電導特性のよいバルク酸化物超電導体の作製方法を提供することにある。

【0015】本発明の他の目的は、超電導体中に分散した第2相(常電導体)を微細化するバルク酸化物超電導体の作製方法を提供することにある。

【0016】本発明の前記ならびにその他の目的及び新規な特徴は、本明細書の記述及び添付図面によって明らかにする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本願によって開示される発明のうち代表的なものの概要を簡単に説明すれば、以下のとおりである。

【0018】(1) 半溶融法(メルトプロセス法)で $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ (xは欠損量、REは希土類元素)系の超電導体を作製する酸化物超電導体はバルクの作製方法であって、前記予め結晶化した $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 系の超電導体の粉末と、 RE_2BaCuO_5 もしくは $RE_4Ba_2Cu_2O_5$ 系の第2相常電導体の粒径を可能な限り小さい径にした粉末を出発原料として用いたものである。

【0019】(2) 前記(1)のバルク酸化物超電導体の作製方法において、 RE_2BaCuO_5 もしくは $RE_4Ba_2Cu_2O_5$ 系の第2相常電導体の粉末として、 RE_2BaCuO_5 もしくは $RE_4Ba_2Cu_2O_5$ 系の第2相常電導体の結晶を粉碎した後分級したもの、あるいはスプレードライ法、共沈法、金属アルコキシド等から得られる粒径 $3\mu m$ 以下の微細な粉末を用いたものである。

【0020】(3) 前記(1)のバルク酸化物超電導体の作製方法において、予め結晶化した $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 系の超電導体の粉末と、 RE_2BaCuO_5 もしくは $RE_4Ba_2Cu_2O_5$ 系の第2相常電導体の粒径を可能な限り小さい径にした粉末の代りに、予め結晶化した $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 系の超電導体の粉末を厚さ $3\mu m$ 以下の RE_2BaCuO_5 もしくは $RE_4Ba_2Cu_2O_5$ 系の第2相常電導体でコーティングしたものをを用いたものである。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施形態について説明する。

【0022】本実施形態のバルク酸化物超電導体の作製方法は、発出原料として、予め結晶化したNdBa₂Cu₃O_{7-x} (Nd123)系の超電導体の粉末と、Nd₄Ba₂Cu₂O₅ (Nd422)もしくはNd₂BaCuO₅ (Nd211)系の第2相常電導体を粉碎し、分級し、粒径を $1\mu m$ 以下の微細な粉末にしたものをを用いた。第2相常電導体の粉末の粒径は、超電導特性上は可能な限り小さい径にした粉末が理想であるが、製作の間及びコスト点から粒径 $1\mu m$ 以下の微細な粉末が好ましい。

【0023】前記Nd123の結晶粉末と、Nd422の結晶の粒径を $1\mu m$ 以下の微細な粉末を、目的組成になるように秤量して混合し、直径 $20mm$ 高さ $7mm$ に圧粉成形してペレットを作製する。この成形体(ペレット)をアルゴン中1%酸素分圧の雰囲気下で $1080^\circ C$ で30分間溶融し、 $1030^\circ C$ に急冷した後、 $960^\circ C$ まで毎時 $-1^\circ C$ ($-1^\circ C/h$) で徐冷し、Nd123系のバルク酸化物超電導体を得た。その結果、Nd123中に分散するNd422の第2相の平均粒径がMPMG法で作製したものでは $10\mu m$ 以上であったのに対し、 $2\mu m$ 程度となった。

【0024】図1はMPMG法で得られたNd123系のバルク酸化物超電導体と本実施形態の方法で得られたNd123系のバルク酸化物超電導体の断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。図1において、(a)はMPMG法で得られたNd123系のバルク酸化物超電導体の走査型電子顕微鏡(SEM)写真、(b)は本実施形態の方法で得られたNd123系のバルク酸化物超電導体の断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真、白い部分はNd422の第2相、黒い部分がNd123相である。

【0025】また、本実施形態の方法で得られたNd123系のバルク酸化物超電導体は、0テスラ(T)における臨界電流密度が $20000A/cm^2$ から $50000A/cm^2$ に向上した。これにより、Nd123系のバルク酸化物超電導体を用いた超電導マグネットの実用化が図れる。

【0026】また、前記実施形態ではNd₄Ba₂Cu₂O₅ (Nd422)もしくはNd₂BaCuO₅ (Nd211)系の第2相常電導体を粉碎し、分級して粒径を $1\mu m$ 以下の微細な粉末にしたものをを用いたが、粒径を $3\mu m$ 以下もしくは $2\mu m$ 以下の微細な粉末にしたものをを用いた場合においても、Nd123中に分散するNd422の第2相の平均粒径をMPMG法で作製したもの比べて小さくすることができた。

【0027】以上、本発明者がなされた発明を実施形態(実施例)に基づき具体的に説明したが、本発明は、前

記実施形態（実施例）に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々変更し得ることはいうまでもない。

【0028】

【発明の効果】本願によって開示される発明のうち代表的なものによって得られる効果を簡単に説明すれば、以下のとおりである。

【0029】RE123中に分散するRE422もしくはRE211などの第2相の平均粒径を微細にしたバルク酸化物超電導体を得られるので、超電導特性のよいバルク酸化物超電導体を作製することができた。また、臨

界電流密度の高いRE123系のバルク酸化物超電導体を合成することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】MPMG法で得られたNd123系のバルク酸化物超電導体と本発明の実施形態の方法で得られたNd123系のバルク酸化物超電導体の断面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

【図2】QMG法、MPMG法を説明するための図である。

【図3】RE123（RE=Nd、Sm、Y）系の擬2元系相図である。

【図1】

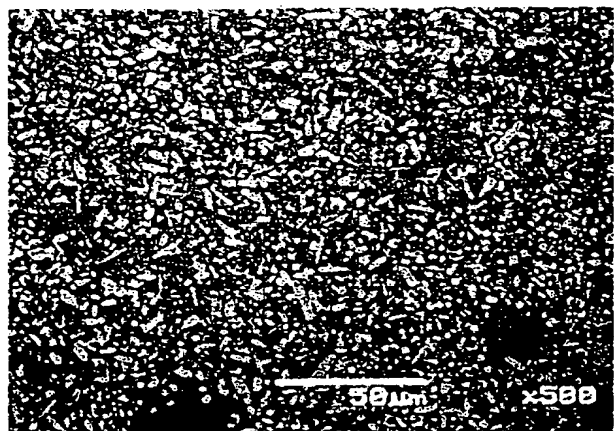
図 1

(a)



メルトクエンチ粉を用いた場合

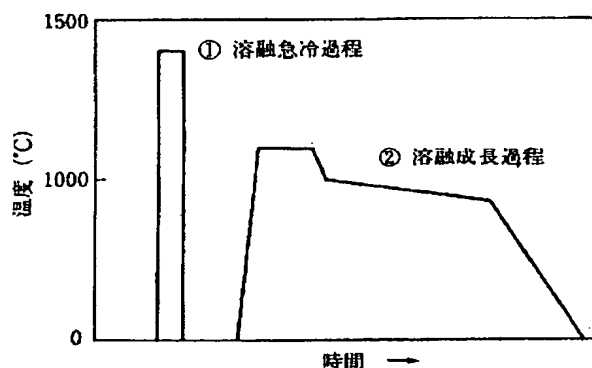
(b)



微細なNd422原料粉を用いた場合

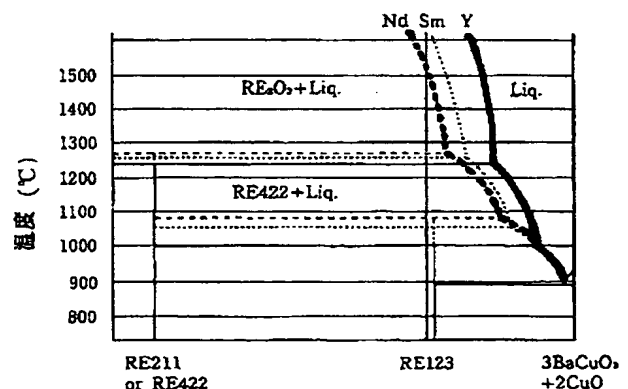
【図2】

図 2



【図3】

図 3



フロントページの続き

(72)発明者 小城 宏樹
東京都江東区東雲一丁目14番3 財団法人
国際超電導産業技術研究センター 超電
導工学研究所内

(72)発明者 坂井 直道
東京都江東区東雲一丁目14番3 財団法人
国際超電導産業技術研究センター 超電
導工学研究所内

(72)発明者 村上 雅人
東京都江東区東雲一丁目14番3 財団法人
国際超電導産業技術研究センター 超電
導工学研究所内